

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2.156.250**  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

(21) N° d'enregistrement national : **72.35988**  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt ..... 11 octobre 1972, à 15 h 46 mn.  
(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 21 du 25-5-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 09 b 29/00//D 06 p 1/00, 3/00.

(71) Déposant : Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, résidant en  
Grande-Bretagne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

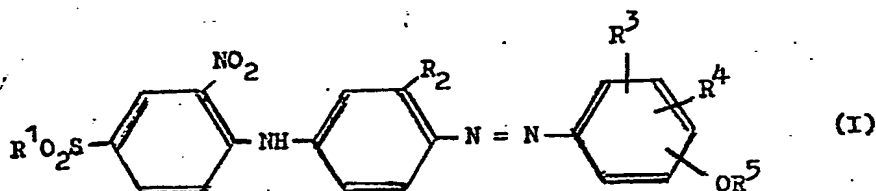
(54) Colorant monoazoïque soluble dans l'eau et son procédé de production.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 12 octobre 1971, n. 47.452/1971 au nom de la demanderesse.*

La présente invention concerne des colorants monoazoïques et leur application à des matières textiles.

Selon l'une de ses caractéristiques, la présente invention concerne des colorants monoazoïques solubles dans l'eau répondant à la formule générale :

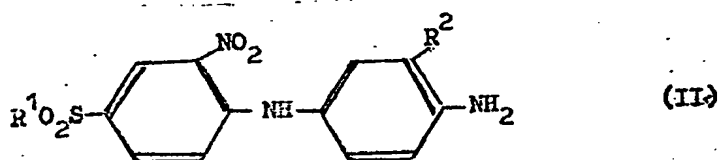


dans laquelle R<sup>1</sup> représente un radical hydroxyle, amino, alkyl-amino, dialkylamino, arylamino ou sulfatoalkylamino, R<sup>2</sup> représente l'hydrogène, un radical sulfamoyle, alkylsulfamoyle, arylsulfamoyle ou sulfo, R<sup>3</sup> représente l'hydrogène, un halogène, un radical alkyle ou alkoxy, R<sup>4</sup> représente l'hydrogène ou un radical alkyle et R<sup>5</sup> représente l'hydrogène, un radical alkyle, acyle ou arylsulfonyl, le groupe -OR<sup>5</sup> étant dans la position 2 ou 4 par rapport au groupe azo et les substituants R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> étant choisis de façon que les colorants contiennent un seul groupe sulfamoyle éventuellement substitué et un seul groupe sulfo ou sulfato.

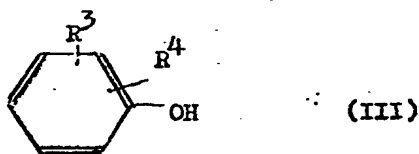
Des exemples de colorants répondant à la formule I contenant un seul groupe sulfamoyle éventuellement substitué et un seul groupe sulfo ou sulfato, comprennent ceux dans la formule desquels R<sup>1</sup> est un groupe hydroxyle et R<sup>2</sup> est un radical sulfamoyle, alkylsulfamoyle ou arylsulfamoyle, ceux dans la formule desquels R<sup>1</sup> est un groupe amino, alkylamino, dialkylamino ou arylamino et R<sup>2</sup> est un groupe sulfo et ceux dans la formule desquels R<sup>1</sup> est un radical sulfato, alkylamino et R<sup>2</sup> représente l'hydrogène. Les atomes d'halogène qui peuvent être représentés par R<sup>3</sup> comprennent les atomes de chlore et de brome. Les groupes alkyle qui peuvent être représentés par R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> et R<sup>5</sup> et les groupes alkoxy qui peuvent être représentés par R<sup>5</sup> comprennent

des groupes alkyle inférieur et alkoxy inférieur, c'est-à-dire des groupes comptant de 1 à 4 atomes de carbone. Les groupes acyle qui peuvent être représentés par  $R^5$  comprennent les groupes acétyle et benzoyle. Les groupes arylsulfonyle qui peuvent être représentés par  $R^5$  comprennent les groupes benzènesulfonyle et p-toluènesulfonyle.

Les colorants de la présente invention peuvent être préparés en diazotant une amine de formule :



dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  ont la même signification que ci-dessus, en copulant le composé diazoïque résultant avec un phénol de formule :



et si nécessaire, en transformant le groupe hydroxyle en alkoxy, acyloxy ou arylsulfonyloxy par des procédés connus.

Les amines répondant à la formule II peuvent être préparées en faisant réagir, suivant des procédés bien connus, le 2-nitrochlorobenzène-4-sulfonamide ou le sulfonanilide et un sulfonalkylamide correspondant avec l'acide p-phénylène-diaminesulfonique ou en faisant réagir l'acide 2-nitrochlorobenzène-4-sulfonique avec le p-phénylène-diamine-sulfonamide ou le sulfonanilide et un sulfonalkylamide correspondant. Un troisième procédé de préparation des amines répondant à la formule II consiste à faire réagir le 2-nitrochlorobenzène-4-sulfonéthanolamide avec la p-phénylène-diamine, puis à sulfater les 4-amino-2'-nitrodiphénylamine-4'-sulfonéthanolamides.

résultants.

Les phénols répondant à la formule III convenant pour fabriquer les colorants de la présente invention comprennent les phénol, m-crésol, o-crésol, p-crésol, o-chlorophénol, 5. 2,5-diméthylphénol, 6-chloro-3-méthylphénol, 3,5-diméthylphénol, 2,6-diméthylphénol, 2-méthoxyphénol, 3-méthoxyphénol et 4-méthoxyphénol.

Les colorants de la présente invention conviennent tout particulièrement pour être appliqués à des matières textiles 10 synthétiques du type polyamides, par exemple les "Nylon 66", "Nylon 6" et "Nylon 11", en utilisant l'un quelconque des procédés généraux connus pour appliquer des colorants acides à de telles matières. Les colorants présentent d'excellentes propriétés d'étalement et donnent des colorations jaune rougeâtre pré- 15 sentant une bonne solidité aux traitements humides et à la lumière.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif mais non limitatif de l'invention, les parties et pourcentages étant tous exprimés en poids.

20 Exemple 1

On agite à 20°C une solution de 16 parties de l'acide 4-amino-2'-nitro-4'-sulfonamidodiphénylamine-3-sulfonique dans 200 parties d'eau et 10 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 36 % et on ajoute 25 parties d'une solution de 25 nitrite de sodium 2N. On ajoute le mélange en agitant énergiquement pendant 20 minutes à 10-15°C à 24 parties d'acide chlorhydrique à 36 % dans 100 parties d'eau. Après avoir agité pendant 1 heure à 10-15°C, on ajoute la suspension du composé diazoïque pendant 30 minutes à 10-15°C à une solution agitée de 4 parties 30 d'un phénol dans 100 parties d'eau, de 8 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 36 % et de 8 parties de carbonate de sodium. On poursuit l'agitation pendant 1 heure supplémentaire à 10-15°C, on ajuste le pH à 7 avec de l'acide chlorhydrique et on sépare le produit par filtration, le lave avec de la 35 saumure à 5 % et le sèche.

Lorsqu'on l'applique à du "Nylon 66" à partir d'un

bain légèrement acide, on obtient une nuance jaune rougeâtre intense ayant une très bonne solidité aux traitements humides et une très bonne solidité à la lumière en combinaison avec un excellent étalement.

- 5 A la place des 4 parties de phénol utilisées dans l'exemple, on peut appliquer 4,3 parties d'ortho-, méta- ou para-crésol pour obtenir des colorants ayant des propriétés analogues.

Exemple 2

- 10 On agite à 20°C une solution de 4,3 parties de l'ester sulfurique de 4-amino-2'-dinitrodiphénylamine-4'-sulfonéthanolamide dans 100 parties d'eau et 3 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 36 %, et on ajoute 5 parties d'une solution de nitrite de sodium 2N. On ajoute le mélange en agitant énergiquement pendant 15 minutes à 0-5°C à 6 parties d'acide
- 15 chlorhydrique à 36 % dans 50 parties d'eau. Après avoir agité à 0-5°C pendant 2 heures supplémentaires, on ajoute la suspension diazoïque pendant 30 minutes à 0-5°C à une solution agitée de 1 partie de phénol dans 50 parties d'eau, de 2 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 36 % et de 2 parties de
- 20 carbonate de sodium. On poursuit l'agitation pendant 3 heures supplémentaires à 0-5°C, on ajoute 10 % en poids/volume de chlorure de sodium et on sépare le colorant précipité par filtration, le lave avec de la saumure à 5 % et le sèche.

- 25 Lorsqu'on applique ce colorant à une étoffe de "Nylon 6.6" à partir d'un bain légèrement acide, on obtient une nuance jaune rougeâtre intense présentant une bonne solidité aux traitements humides en combinaison avec d'excellentes propriétés d'étalement et une excellente solidité à la lumière.

- 30 L'ester sulfurique du 4-amino-2'-nitrodiphénylamine-4'-sulfonéthanolamide utilisé dans cet exemple peut être obtenu de la manière suivante : on fait réagir le chlorure de 2-nitrochlorobenzènesulfonyle avec l'éthanolamine et on condense le 2-nitrochlorobenzènesulfonéthanolamide résultant avec la p-phénylène-diamine dans une solution aqueuse bouillante d'éthanol à 50 %, puis en sulfatant le 2-nitro-4'-aminodiphénylamine-
- 35

4-sulfonéthanolamide résultant dans de l'acide sulfurique à 98 % entre 0° et 5°C.

5 A la place de la partie de phénol utilisée dans cet exemple, on peut appliquer 1,2 partie d'ortho-, de méta- ou de para-crésol pour obtenir des colorants ayant des propriétés analogues.

10 Le tableau suivant donne d'autres exemples de colorants de l'invention qui peuvent être obtenus en diazotant les amines indiquées dans la seconde colonne et en copulant dans des conditions alcalines avec les composés phénoliques indiqués dans la troisième colonne.

3	Acide 4-amino-2'-nitro-4'-sulfonamidodiphénylamine-3-sulfonique	3,5-diméthylphénol
4	"	2-chlorophénol
5	"	3-méthoxyphénol
6	4-amino-2'-nitro-3'-sulfodiphénylamine-4'-sulfonaméthylamide	phénol
7	4-amino-2'-nitro-3-sulfodiphénylamine-4'-sulfondiéthylamide	"
8	4-amino-2'-nitro-3-sulfodiphénylamine-4'-sulfonanilide	"
9	"	m-crésol
10	"	2,6-diméthylphénol
11	Ester sulfurique de 4-amino-2'-nitrodiphénylamine-4'-sulfonéthanolamide	3,5-diméthylphénol
12	"	2,6-diméthylphénol
13	"	3-méthoxyphénol
14	Acide 4-amino-2'-nitro-3-sulfonamidodiphénylamine-4'-sulfonique	phénol
15	"	o-crésol
16	"	2-méthoxyphénol

Exemple 17

On ajoute 20 parties de sulfate de diéthyle à une solution de 5 parties du colorant hydroxylé préparé comme décrit dans l'exemple 1 dans 200 parties d'eau et 10 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 36 % et on agite le mélange et le chauffe au reflux pendant 2 heures. On refroidit le mélange réactionnel à 20°C et sépare le produit par filtration, le lave avec de la saumure à 5 % et le sèche.

Lorsqu'on applique ce colorant à une étoffe de "Nylon 66" à partir d'un bain légèrement acide, on obtient une nuance jaune rougeâtre intense ayant une bonne solidité aux traitements humides et à la lumière.

Exemple 18

Si l'on remplace les 5 parties du colorant hydroxylé de l'exemple ci-dessus par 5 parties du colorant préparé dans l'exemple 2, on obtient un colorant ayant des propriétés analogues.

Exemple 19

On agite à 80°C une solution de 5 parties du colorant hydroxylé préparé comme dans l'exemple 1 dans 100 parties d'eau et 3 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 36 %. On ajoute 4 parties de chlorure de p-toluènesulfonyle et on agite le mélange à 80°C pendant 2 heures supplémentaires avant de le refroidir à 20°C. On sépare le produit par filtration, le lave avec de la saumure à 5 % et le sèche.

Lorsqu'on l'applique à une étoffe de "Nylon 66" à partir d'un bain légèrement acide, on obtient une nuance jaune rougeâtre intense présentant une bonne solidité aux traitements humides et à la lumière.

Le tableau suivant donne d'autres exemples de colorants de la présente invention qui peuvent être obtenus par diazotation des amines indiquées dans la deuxième colonne, par copulation dans des conditions alcalines avec les composés phénoliques indiqués dans la troisième colonne puis par réaction avec un agent d'alkylation ou d'acylation indiqué dans la quatrième colonne.



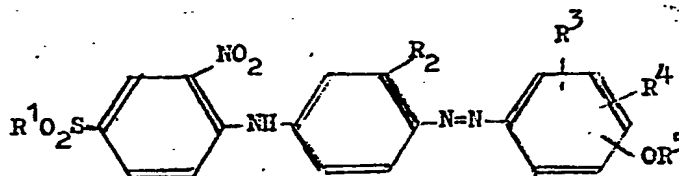
72 35988

2156250

20	4-amino-2'-nitro-3-sulfodiphénylamine-4'-sulfonéthylamide	phénol	sulfate de diméthyle
21	"	m-crésol	chlorure d'éthyle
22	4-amino-2'-nitro-3-sulfodiphénylamine-4'-sulfondiméthylamide	o-crésol	sulfate de diéthyle
23	"	phénol	anhydride acétique
24	"	"	chlorure de benzoyle
25	"	"	chlorure de p-toluènesulfonyle
26	Ester sulfurique de 4-amino-2'-nitrodiphénylamine-4'-sulfonéthanolamide	phénol	sulfate de diméthyle
27	"	p-crésol	chlorure d'éthyle
28	"	3,5-diméthylphénol	sulfate de diéthyle
29	"	phénol	chlorure d'acétyle
30	"	"	chlorure de benzoyle

REVENDICATIONS

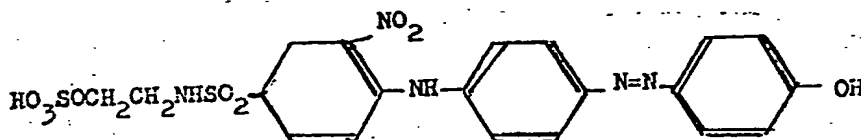
1. Colorant monoazoïque soluble dans l'eau, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :



dans laquelle R¹ représente un groupe hydroxyle, amino, alkyl-  
 5 amino, dialkylamino, arylamino ou sulfatoalkylamino, R² représente l'hydrogène, un groupe sulfamoyle, alkylsulfamoyle, arylsulfamoyle ou sulfo, R³ représente l'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle ou alkoxy, R⁴ représente l'hydrogène ou un groupe alkyle et R⁵ représente l'hydrogène, un  
 10 groupe alkyle, acyle ou arylsulfonyle, le groupe -OR⁵ étant dans la position 2 ou 4 par rapport au groupe azo et les substituants R¹ et R² étant choisis de façon que le colorant contienne un seul groupe sulfamoyle éventuellement substitué et un seul groupe sulfo ou sulfato.

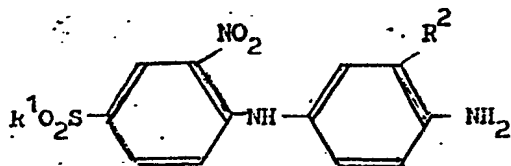
15 2. Colorant selon la revendication 1, caractérisé en ce que R¹ représente un groupe hydroxyle, amino, alkylamino, arylamino ou sulfatoalkylamino.

3. Colorant selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :

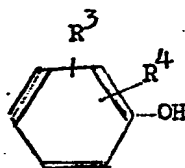


20 4. Procédé de production d'un colorant monoazoïque selon la revendication 1, procédé caractérisé en ce qu'il

consiste à diazoter une amine de formule :



à copuler le composé diazoïque résultant avec un phénol de formule :



5 dans lesquelles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$  ont la même signification que dans la revendication 1 et, si nécessaire, à transformer le groupe hydroxyle en alkoxy, acyloxy ou arylsulfonyloxy par un procédé connu.

10 5. Procédé de coloration de matières textiles synthétiques du type polyamide, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer à une telle matière un colorant monoazoïque soluble dans l'eau selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3.

6. Matière textile synthétique du type polyamide, caractérisée en ce qu'elle est colorée par le procédé selon la revendication 5.

